

锡叶藤的化学成分

纳智, 李朝明, 郑惠兰, 孙汉董*

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室, 云南 昆明 650204)

The Chemical Constituents from *Tetracera asiatica*

NA Zhi, LI Chao - Ming, ZHENG Hui - Lan, SUN Han - Dong*

(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of sciences, Kunming 650204, China)

Key words: Dilleniaceae, *Tetracera asiatica*, Flavonoids

关键词: 五桠果科; 锡叶藤; 黄酮类化合物

中图分类号: Q 946 文献标识码: A 文章编号: 0253 - 2700(2001)03 - 0400 - 03

锡叶藤为五桠果科锡叶藤属植物, 常绿木质藤本, 在我国主要分布于广东、广西、云南等热带及亚热带地区。有收敛止泻、消肿止痛的功能, 用于腹泻、便血、菌疾、肝脾肿大、子宫脱垂、白带、风湿性关节炎(江苏省植物研究所等, 1991)。其乙醇提取物经活性筛选, 有较强抗心血管疾病(cardio vascular disease)和抗病毒活性(antiviral activity)。其化学成分未见报道, 为了探讨其活性成分, 我们对其进行了化学成分研究。

从锡叶藤的地上部分分离得到的 11 个化合物, 经波谱分析, 分别鉴定为: 良姜素(izalpinin 1)(Agrawal 等, 1981), 良姜素-3-甲醚(izalpinin-3-methyl ether 2)(Jaipetch 等, 1983), 山奈素-4', 7-二甲醚(kaempferol-4', 7-dimethyl ether 3)(Agrawal 等, 1981), 汉黄芩素(wogonin 4)(Harrison 等, 1994), 汉黄芩素 7-O- β -D-葡萄糖醛酸甲酯甙(wogonin 7-O- β -D-glucuronide methyl ester 5)(Tomimori 等, 1982), 汉黄芩素 7-O- β -D-葡萄糖醛酸甙(wogonin 7-O- β -D-glucuronide 6)(Tomimori 等, 1982), 双氢汉黄芩素(dihydrowogonin 7)(Bilia 等, 1993), 梓木酸(betulinic acid 8)(Scholichin 等, 1980), β -谷甾醇(β -stirosterol 9), 胡萝卜甙(daucosterol 10), 硬脂酸(stearic acid 11)。

实验部分

MS 用 VG Autospec-3000 测定, EI 源, 70eV; NMR 用 Bruker AM-400 超导核磁仪测定, DMSO-d₆ 为溶剂, TMS 为内标。薄层层析硅胶 G 和柱层析硅胶均为青岛海洋化工厂产品, 柱层析用聚酰胺为浙江台州路桥四青化工厂产品。20% 硫酸和 5% 的氯化铁溶液为显色剂。锡叶藤采自云南西双版纳, 由西双版纳热带植物园的陶国达教授鉴定, 晒干后磨成粗粉。

锡叶藤粉末 2.2 kg 用工业乙醇在室温下冷浸 3 次, 每次 3 d, 浸提液合并浓缩, 依次用石油醚, 乙酸乙酯, 正丁醇萃取, 分别得到石油醚部分(9.5 g), 乙酸乙酯部分(135 g), 正丁醇部分(44 g)。乙酸乙酯部分进行硅胶(200-300 目)柱层析, 以石油醚-乙酸乙酯-甲醇(1:0:0→0:0:1)进行梯度洗脱, 在

* 通讯联系人

收稿日期: 2001-04-11, 2001-04-29 接受发表

作者简介: 纳智(1973-)男, 云南人, 在读博士研究生, 主要从事植物化学的研究。

石油醚-乙酸乙酯(1:9)部分得到11(21 mg),在石油醚-乙酸乙酯(1:4)部分得到9(235 mg),在石油醚-乙酸乙酯(1:3)部分得到4(23 mg),7(16 mg)和8(3.6 g),在乙酸乙酯-甲醇(0.5:9.5)部分得到1(166 mg),在乙酸乙酯-甲醇(1:9)部分得到2(625 mg)。正丁醇部分进行聚酰胺(90-180目)柱层析,以水-乙醇(1:0→0:1)为洗脱剂,在30%乙醇部分得到5(6 mg)和6(10 mg),在50%乙醇部分得到10(51 mg),在乙醇部分得到3(128 mg)。

良姜素(1), $C_{16}H_{12}O_5$; 黄色粉末; EIMS (m/z (%)): 284 [M]⁺(100), 255(10), 241(13), 167(2), 105(27), 77(28); ¹H NMR: δ 12.32(1H, s, OH-5), 8.16(2H, m, H-2' and H-6'), 7.52(3H, m, H-3', H-4' and H-5'), 6.71(1H, d, J =1.4 Hz, H-8), 6.32(1H, d, J =1.4 Hz, H-6), 3.84(3H, s, OCH₃); ¹³C NMR: δ 146.1(s, C-2), 137.3(s, C-3), 176.4(s, C-4), 156.3(s, C-5), 97.5(d, C-6), 165.1(s, C-7), 92.0(d, C-8), 160.4(s, C-9), 104.1(s, C-10), 130.8(s, C-1'), 128.4(d, C-2' and C-6'), 127.5(d, C-3' and C-5'), 129.9(d, C-4'), 56.0(q, OCH₃)。

良姜素-3-甲醚(2), $C_{17}H_{14}O_5$; 黄色粉末; EIMS m/z (%): 298 [M]⁺(2), 284(100), 255(30), 241(36), 167(13), 105(68), 77(71); ¹H NMR: δ 12.69(1H, s, OH-5), 8.19(2H, m, H-2' and H-6'), 7.48(3H, m, H-3', H-4' and H-5'), 6.69(1H, d, J =2.0 Hz, H-8), 6.33(1H, d, J =2.0 Hz, H-6), 3.85(6H, s, 2×OCH₃); ¹³C NMR: δ 156.4(s, C-2), 133.6(s, C-3), 178.1(s, C-4), 161.1(s, C-5), 97.8(d, C-6), 165.3(s, C-7), 92.3(d, C-8), 156.5(s, C-9), 105.4(s, C-10), 130.8(s, C-1'), 128.8(d, C-2' and C-6'), 128.2(d, C-3' and C-5'), 130.7(d, C-4'), 56.1(q, OCH₃), 55.4(q, OCH₃)。

山奈素-4', 7-二甲醚(3), $C_{17}H_{14}O_6$; 黄色粉末; EIMS m/z (%): 314 [M]⁺(100), 299(10), 271(20), 167(7), 135(12), 105(23), 77(26); ¹H NMR: δ 12.32(1H, s, OH-5), 8.13(d, J =9.0 Hz, H-2' and H-6'), 7.10(d, J =9.0 Hz, H-3' and H-5'), 6.73(1H, d, J =2.3 Hz, H-8), 6.33(1H, d, J =2.3 Hz, H-6), 3.85(3H, s, OCH₃), 3.83(3H, s, OCH₃); ¹³C NMR: δ 146.9(s, C-2), 136.3(s, C-3), 176.1(s, C-4), 156.1(s, C-5), 97.4(d, C-6), 164.9(s, C-7), 92.0(d, C-8), 160.6(s, C-9), 104.0(s, C-10), 120.2(s, C-1'), 129.3(d, C-2', and 6'), 114.0(d, C-3' and C-5'), 160.4(s, C-4'), 56.0(q, OCH₃), 55.3(q, OCH₃)。

汉黄芩素(4), $C_{16}H_{12}O_5$; 黄色针状结晶(甲醇); EIMS m/z (%): 284 [M]⁺(65), 269(100), 241(20), 167(15), 149(18), 139(40), 102(8); ¹H NMR: δ 12.47(1H, s, OH-5), 8.04(2H, m, H-2' and H-6'), 7.57(3H, m, H-3', H-4' and H-5'), 6.95(1H, s, H-3), 6.30(1H, s, H-6), 3.84(3H, s, OCH₃); ¹³C NMR: δ 163.0(s, C-2), 105.0(d, C-3), 181.9(s, C-4), 156.2(s, C-5), 99.1(d, C-6), 157.3(s, C-7), 127.8(s, C-8), 149.5(s, C-9), 103.7(s, C-10), 130.8(s, C-1'), 126.2(d, C-2' and C-6'), 129.1(d, C-3' and C-5'), 131.9(s, C-4'), 61.0(q, OCH₃)。

汉黄芩素 7-O- β -D-葡萄糖醛酸甲酯甙(5), $C_{23}H_{22}O_{11}$; 淡黄色针状晶(甲醇); FABMS(neg.) m/z (%): 473 [$M-H$]⁻(100); ¹H NMR: δ 12.54(1H, s, OH-5), 8.07(2H, m, H-2' and H-6'), 7.62(3H, m, H-3', H-4' and H-5'), 7.07(1H, s, H-3), 6.71(1H, s, H-6), 5.34(1H, d, J =8.0 Hz, H-1''), 3.87(3H, s, OCH₃), 3.66(3H, s, COOCH₃); ¹³C NMR: δ 164.1(s, C-2), 105.4(d, C-3), 182.3(s, C-4), 149.2(s, C-5), 98.6(d, C-6), 155.9(s, C-7), 129.2(s, C-8), 155.8(C-9), 105.2(s, C-10), 130.7(s, C-1'), 126.3(d, C-2' and C-6'), 129.2(d, C-3' and C-5'), 132.1(d, C-4'), 99.6(d, C-1''), 72.8(d, C-2''), 75.1(d, C-3''), 71.2(d, C-4''), 75.5(d, C-5''), 169.2(s, C-6''), 61.3(q, OCH₃), 51.9(q, COOCH₃)。

汉黄芩素 7-O- β -D-葡萄糖醛酸甙(6), $C_{22}H_{20}O_{11}$; 淡黄色针状晶(甲醇); FABMS(neg.) m/z (%): 459 [$M-H$]⁻(100); ¹H NMR: δ 12.54(1H, s, OH-5), 8.07(2H, m, H-2' and H-6'), 7.61(3H,

m, H-3', H-4' and H-5'), 7.04(1H, s, H-3), 6.66(1H, s, H-6), 5.14(1H, d, J=8.0Hz, H-1''), 3.89(3H, s, OCH₃); ¹³C NMR: δ 163.9(s, C-2), 106.1(d, C-3), 182.2(s, C-4), 149.1(s, C-5), 99.1(d, C-6), 156.3(s, C-7), 129.2(s, C-8), 155.9(C-9), 105.2(s, C-10), 130.7(s, C-1'), 126.3(d, C-2' and C-6'), 129.2(d, C-3' and C-5'), 132.1(d, C-4'), 100.1(d, C-1''), 73.0(d, C-2''), 75.6(d, C-3''), 72.4(d, C-4''), 76.4(d, C-5''), 172.5(s, C-6''), 61.6(q, OCH₃-8).

双氢汉黄芩素 (7), C₁₆H₁₄O₅; 淡黄色针状结晶 (甲醇); EIMS m/z (%): 286 [M]⁺ (100), 271 (20), 209 (42), 182 (87), 167 (94), 153 (46), 139 (77), 111 (51), 104 (72), 69 (81); ¹H NMR: δ 11.87 (1H, s, OH-5), 7.45 (5H, m, H-2', 3', 4', 5' and 6'), 5.98 (1H, s, H-6), 5.62 (1H, dd, J=3.2, 12.0 Hz, H-2), 3.24 (1H, dd, J=12.0, 17.2 Hz, H-3a), 2.84 (1H, dd, J=3.2, 17.2 Hz, H-3b), 3.68 (3H, s, OCH₃); ¹³C NMR: δ 78.5(d, C-2), 42.0(t, C-3), 196.0(s, C-4), 158.4(s, C-5), 95.9(d, C-6), 159.9(s, C-7), 126.3(s, C-8), 154.1(s, C-9), 101.8(s, C-10), 138.7(s, C-1'), 126.3(d, C-2' and 6'), 128.5(d, C-3', 4' and 5'), 60.4(q, OCH₃).

桦木酸 (8), C₃₀H₄₈O₃; 白色无定型粉末; 与标准品进行 TLC 对照, R_f 值一致。

β-谷甾醇 (9), C₂₉H₅₀O; 无色针状结晶 (丙酮), 与标准品进行 TLC 对照, R_f 值一致。

胡萝卜甙 (10), C₃₅H₆₀O₆; 白色无定型粉末, 与标准品进行 TLC 对照, R_f 值一致。

硬脂酸 (11), C₁₈H₃₆O₂; 白色无定型粉末, 与标准品进行 TLC 对照, R_f 值一致。

〔参 考 文 献〕

江苏省植物研究所等, 1991. 新华本草纲要 (第 2 册) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 68

Harrison L J, Sia G L, Sim K Y, 1994. 5, 7-Dihydroxy-8-methoxyflavone from *Tetracera indica* [J]. *Planta Med*, **60**: 493—494

Agrawal P W, Rastogi R P, 1981. ¹³C NMR spectroscopy of flavonoids [J]. *Heterocycles*, **16**(12): 2206 (2207)

Jaipetch T, Reutrakul V, Tuntiwachwuttikul P, 1983. Flavonoids in the black rhizomes of *Boesenbergia pandurata* [J]. *Phytochemistry*, **22**(2): 625—626

Tomimori T, Miyaichi Y, Kizu H, 1982. On the flavonoid constituents from the roots of *Scutellaria baicalensis* I [J]. *Yakugaku Zasshi*, **102**(4): 386—391

Bilia A R, Catalano S, Pistelli L, 1993. Flavonoids from *Pyracantha coccinea* roots [J]. *Phytochemistry*, **33**(6): 1449—1452

Scholiclin M, Yamasaki K, Kasai R, et al, 1980. ¹³C nuclear magnetic resonance of lupane-type triterpenes [J]. *Chem Pharm Bull*, **28**(3): 1006—1008